

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11283667  
PUBLICATION DATE : 15-10-99

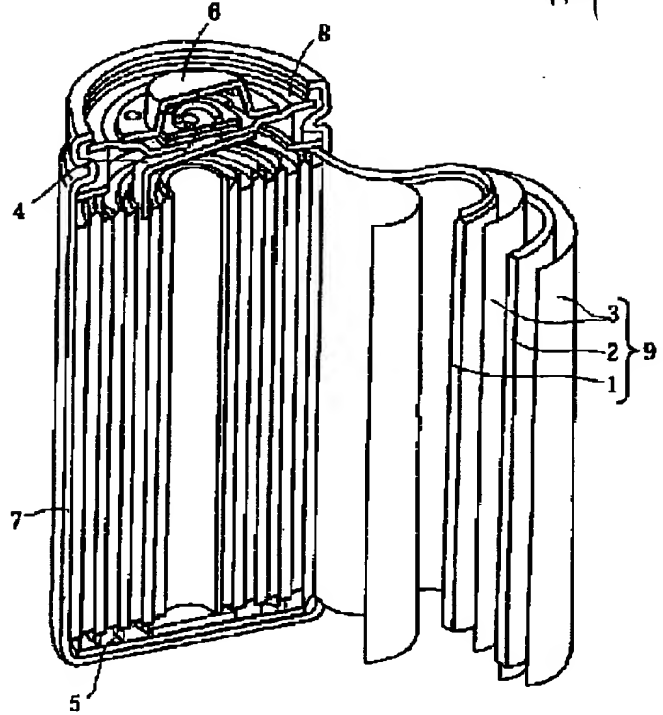
APPLICATION DATE : 30-03-98  
APPLICATION NUMBER : 10083777

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI MASATOSHI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/58

TITLE : LITHIUM ION BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion battery which can be prevented from decreasing in battery capacity by inhibiting the breakdown of the crystalline structure of lithium-manganese oxides even when it is preserved at high temperatures.

SOLUTION: A lithium ion battery has a positive electrode 1 made of lithium- manganese oxides capable of storing and releasing lithium ions, a negative electrode 2 made of a graphite carbonaceous substance capable of storing and releasing lithium ions, and an electrolyte. In this case, at least propylene carbonate and vinylene carbonate are contained in the electrolyte as the solvents of the electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283667

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F-I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

4/02

4/02

C

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-83777

(22) 出願日

平成10年(1998)3月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

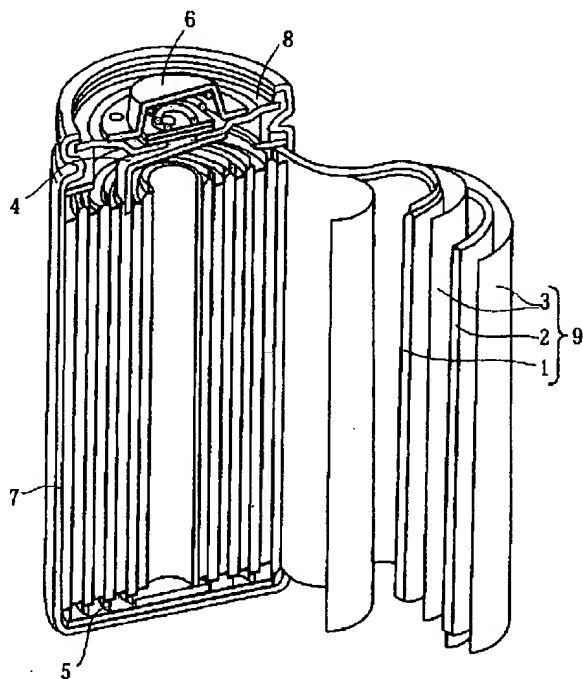
(74) 代理人 弁理士 大前 要

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】 高温で保存した場合であってもリチウムマンガ  
ン酸化物の結晶構造が崩れるのを抑制することによ  
り、電池容量の低下を防止できるリチウムイオン電池の  
提供を目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能なリチ  
ウムマンガン酸化物から成る正極1と、リチウムイオン  
を吸蔵、放出可能な黒鉛系炭素材料から成る負極2と、  
電解液とを備えたリチウムイオン電池において、上記電  
解液の溶媒として、少なくともプロピレンカーボネート  
とビニレンカーボネートとが含まれていることを特徴と  
する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能なリチウムマンガン酸化物から成る正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛系炭素材料から成る負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とを備えたリチウムイオン電池において、

上記電解液の溶媒として、少なくともプロピレンカーボネートとビニレンカーボネートとが含まれていることを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項2】 上記リチウムマンガン酸化物として、スピネル型の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が用いられる、請求項1記載のリチウムイオン電池。

【請求項3】 上記プロピレンカーボネートが20重量%以上含まれ、上記ビニレンカーボネートが5重量%以上含まれる、請求項1又は2記載のリチウムイオン電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能なリチウムマンガン酸化物から成る正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛系炭素材料から成る負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とを備えたリチウムイオン電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、正極に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  或いは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウム含有複合酸化物を用い、負極に黒鉛系炭素材料を用いたリチウムイオン電池は、高エネルギー密度を有する電池として有望であり、特に正極に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等のリチウムマンガン酸化物を用いた電池では、マンガンは資源的に豊富であり、低コストであるため、高エネルギー密度の大型電池として特に有望である。

【0003】 ここで、上記リチウムイオン電池に用いる電解液の溶媒としては、通常、エチレンカーボネートを主体とするものが用いられていた。ところが、正極にリチウムマンガン酸化物を用い、電解液の溶媒としてエチレンカーボネートを主体とするものを用いたリチウムイオン電池では、高温で保存するとエチレンカーボネートとリチウムマンガン酸化物とが徐々に反応して、リチウムマンガン酸化物の結晶構造が崩れる結果、電池容量が低下するという課題を有していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、高温で保存した場合であってもリチウムマンガン酸化物の結晶構造が崩れるのを抑制することにより、電池容量の低下を防止できるリチウムイオン電池の提供を目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明のうちで請求項1記載の発明は、リチウムイ

オンを吸蔵、放出可能なリチウムマンガン酸化物から成る正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な黒鉛系炭素材料から成る負極と、溶媒及び溶質から成る電解液とを備えたリチウムイオン電池において、上記電解液の溶媒として、少なくともプロピレンカーボネートとビニレンカーボネートとが含まれていることを特徴とする。

【0006】 上記構成の如く、電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートが含まれていれば、リチウムマンガン酸化物はプロピレンカーボネートに殆ど溶解しないので、高温で保存した場合であってもリチウムマンガン酸化物の結晶構造が崩れるのを抑制することができる。但し、単に電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートが含まれているだけでは、負極の黒鉛系炭素材料とプロピレンカーボネートとが反応するため、やはり電池容量が低下する。そこで、上記の如く、電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートの他にビニレンカーボネートを含んでいれば、ビニレンカーボネートの作用により黒鉛系炭素材料表面に保護膜が形成されるので、黒鉛系炭素材料とプロピレンカーボネートとが反応するのを防止できる。これらのことから、正負両極における反応を抑制することができるため、高温で保存した場合であっても電池容量が低下するのを防止できる。

【0007】 また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、上記リチウムマンガン酸化物として、スピネル型の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が用いられることを特徴とする。このように、リチウムマンガン酸化物としてスピネル型の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いると、電池の作動電圧が高くなるという利点を有する。

【0008】 また、請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明において、上記プロピレンカーボネートが20重量%以上含まれ、上記ビニレンカーボネートが5重量%以上含まれることを特徴とする。このように規制するのは、プロピレンカーボネートが20重量%未満、又はビニレンカーボネートが5重量%未満になると、各々の添加量が少な過ぎて電池容量の低下を招くという理由によるものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態を、図1に基づいて、以下に説明する。図1は本発明に係るリチウムイオン電池の分解斜視図である。

【0010】 図1に示すように、本発明のリチウムイオン電池は、アルミニウムから成る有底筒状の外装缶7を有しており、この外装缶7内には、アルミニウムから成る芯体に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を主体とする活物質層が形成された正極1と、銅から成る芯体に天然黒鉛を主体とする活物質層が形成された負極2と、これら両電極1・2を離間するセパレータ3とから成る発電要素9が収納されている。上記外装缶7内には、プロピレンカーボネート(PC)とビニレンカーボネート(VC)とジエチルカーボネート(DEC)とが体積比で30:10:60の

割合で混合された混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  が1M (モル/リットル) の割合で溶解された電解液が注入されており、また、上記外装缶7の開口部には、アルミニウムから成る封口蓋8が固定されて、電池が封口される。

【0011】更に、上記正極1は正極集電タブ4を介して正極端子6に、また上記負極6は負極集電タブ5を介して外装缶7にそれぞれ接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。尚、この電池の大きさは、直径が18mm、高さが65mmとなるように構成されている。

【0012】ここで、上記構造のリチウムイオン電池を、以下のようにして作製した。先ず、正極活物質としての $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を90重量%と、導電剤としてのカーボンブラックを5重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を5重量%と、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液とを混合して正極用スラリーを調製した後、この正極用スラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔 (厚さ:  $20\mu\text{m}$ ) の両面に塗布した。その後、溶剤を乾燥し、ローラーで所定の厚みにまで圧縮した後、所定の幅及び長さになるように切断し、更に正極集電タブ4を正極集電体に溶接した。

【0013】これと並行して、負極活物質としての天然黒鉛粉末を95重量%と、結着剤としてのPVdFを5重量%と、溶剤としてのNMP溶液とを混合して負極用スラリーを調製した後、この負極用スラリーを負極集電体としての銅箔 (厚さ:  $16\mu\text{m}$ ) の両面に塗布した。その後、溶剤を乾燥し、ローラーで所定の厚みにまで圧縮した後、所定の幅及び長さになるように切断し、更に負極集電タブ5を負極集電体に溶接した。

【0014】次に、上記正極1と負極2とをポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータ3 (厚み:  $25\mu\text{m}$ ) を介して巻回して発電要素9を作製した後、この発電要素9を外装缶7内に挿入し、更に負極集電タブ5を外装缶7の缶底に溶接した。その後、正極集電タブ4を、封口蓋8に溶接した。しかる後、PCとVCとDECとが体積比で30:10:60の割合で混合された混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  が1M (モル/リットル) の割合で溶解された電解液を外装缶7内に注入した後、封口板8にて封口することにより、円筒形のリチウムイオン電池を作製した。

【0015】尚、負極材料としては天然黒鉛、人造黒鉛等が好適に用いられ、また電解液の溶質としては、上記 $\text{LiPF}_6$  の他、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等が用いられる。

【0016】

【実施例】〔実施例1〕実施例1の電池としては、上記発明の実施の形態に示す電池を用いた。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A1と称する。

【0017】〔実施例2〕電解液の溶媒として、PCとVCとDECとが体積比で35:5:60の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A2と称する。

【0018】〔実施例3〕電解液の溶媒として、PCとVCとEC (エチレンカーボネート) とDECとが体積比で30:10:5:55の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A3と称する。

【0019】〔実施例4〕電解液の溶媒として、PCとVCとDECとが体積比で15:10:75の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A4と称する。

【0020】〔実施例5〕電解液の溶媒として、PCとVCとDECとが体積比で40:2:58の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池A5と称する。

【0021】〔比較例1〕電解液の溶媒として、ECとDECとが体積比で50:50の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X1と称する。

【0022】〔比較例2〕電解液の溶媒として、ECとVCとDECとが体積比で30:10:60の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X2と称する。

【0023】〔比較例3〕電解液の溶媒として、PCとDECとが体積比で50:50の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X3と称する。

【0024】〔比較例4〕電解液の溶媒として、PCとDECとが体積比で20:80の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X4と称する。

【0025】〔比較例5〕電解液の溶媒として、PCとDECとが体積比で80:20の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X5と称する。

【0026】〔比較例6〕電解液の溶媒として、PCとDMC (ジメチルカーボネート) とが体積比で50:50の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製

した電池を、以下、比較電池X6と称する。

【0027】〔比較例7〕電解液の溶媒として、PCとMEC（メチルエチルカーボネート）とが体積比で50：50の割合で混合された混合溶媒を用いる他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X7と称する。

【0028】〔予備実験〕正極である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を充電後に表1に示す各電解液に浸漬し、更に高温で所定期間放置した後、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の溶解量を調べたので、その結果を表1に併せて示す。具体的な実験は、以下のようにして行った。まず、上記発明の実施の形態に示す正極用スラリーと同様のスラリーをアルミニウム箔

の両面に塗布した後、溶剤を乾燥し、更に $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の大きさに切断した。次に、ガラスセル上で、リチウムを対極として、電流値 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ で電圧が $4.3\text{V}$ になるまで充電した。その後、下記表1に示す電解液に浸漬しつつ $60^\circ\text{C}$ で10日間保存した後、電極を取り出し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の溶解量を測定した。尚、充電状態で高温放置するのは、リチウムが抜けた状態では、特に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の溶解量が多くなるという理由によるものである。

【0029】

【表1】

試料の種類	電解液		$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の溶解量
	溶媒	溶質	
試料a	BC:DEC(50:50)	1M $\text{LiPF}_6$	10%
試料b	BC:VC:DEC(30:10:60)	"	8%
試料c	PC:DEC(50:50)	"	0.1%
試料d	PC:DEC(20:80)	"	0.1%
試料e	PC:DEC(80:20)	"	0.1%
試料f	PC:DMC(50:50)	"	0.1%
試料g	PC:MBC(50:50)	"	0.1%
試料h	PC:VC:DEC(15:10:75)	"	0.1%
試料i	PC:VC:DEC(30:10:60)	"	0.1%
試料j	PC:VC:BC:DEC(30:10:20:40)	"	5%
試料k	PC:VC:BC:DEC(30:10:5:55)	"	0.1%

【0030】表1から明らかなように、電解液の溶媒にPCを含まずECを含む試料a、bでは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の溶解量が大いのにに対して、電解液の溶媒にPCを含む試料c～kでは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の溶解量が小さくなっていることが認められる。したがって、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた場合には、電解液の溶媒にPCを含むことが必要であることがわかる。但し、電解液の溶媒にPCを含んでいてもECの量が多い試料jでは、試料c～i、kに比べて $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の溶解量が大きくなっている。したがって、電解液の溶媒にPCを

含んでいてもECの量が余り多いものは好ましくないことがわかる。

【0031】〔本実験〕上記本発明電池A1～A5及び比較電池X1～X7の初期容量を測定したので、その結果を表2に示す。尚、充放電条件は、電流1Cで電池電圧が $4.2\text{V}$ になるまで充電した後、電流1Cで電池電圧が $2.75\text{V}$ になるまで放電するという条件である。

【0032】

【表2】

電池の種類	電解液		初期容量
	溶媒	溶質	
本発明電池A 1	PC:VC:DEC(30:10:60)	1M LiPF <sub>6</sub>	1280mAh
本発明電池A 2	PC:VC:DEC(35:5:60)	"	1280mAh
本発明電池A 3	PC:VC:EC:DEC(30:10:5:55)	"	1260mAh
本発明電池A 4	PC:VC:DEC(15:10:75)	"	1020mAh
本発明電池A 5	PC:VC:DEC(40:2:58)	"	970mAh
比較電池X 1	EC:DEC(50:50)	"	1200mAh
比較電池X 2	EC:VC:DEC(30:10:60)	"	1220mAh
比較電池X 3	PC:DEC(50:50)	"	840mAh
比較電池X 4	PC:DEC(20:80)	"	970mAh
比較電池X 5	PC:DEC(80:20)	"	450mAh
比較電池X 6	PC:DMC(50:50)	"	860mAh
比較電池X 7	PC:MEC(50:50)	"	850mAh

【0033】表2から明らかなように、電解液の溶媒にPCとVCとを含む本発明電池A1～A3は初期容量が大きいものに対して、電解液の溶媒にPCは含むがVCは含まない比較電池X3～X7は初期容量が小さくなっていることが認められる。したがって、初期容量の観点からは、電解液の溶媒にはPCとVCとを含む必要があることがわかる。

【0034】尚、電解液の溶媒として、ECとDECとの混合溶媒を用いた比較電池X1、及びECとVCとDECとの混合溶媒を用いた比較電池X2でも初期容量は大きくなっていることが認められる。但し、前記予備実験で示したように、ECとDECとの混合溶媒を用いたもの（試料a）、ECとVCとDECとの混合溶媒を用いたもの（試料b）では、高温放置後のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の溶解量が大きくなるので好ましくない。したがって、高温放置後のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の溶解量が小さくしかも初期容量を大きくするためには、電解液の溶媒にPCとVCとを含むことが必要であることがわかる。

【0035】また、本発明電池A4及び本発明電池A5では初期容量の低下が認められる。これは、本発明電池A4ではPCの量が15重量%と少なく、本発明電池A5ではVCの量が2重量%と少なくなっていることに起

因すると考えられる。したがって、PCの量は20重量%以上（本発明電池A1、A2では、それぞれPCの量は30重量%、35重量%であるが、PCの量が20重量%以上であれば初期容量が大きくなることを実験により確認している）であることが望ましく、また、VCの量は5重量%以上（本発明電池A1、A2では、それぞれVCの量は10重量%、5重量%である）であることが望ましい。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、初期容量は大きくなり、しかも高温放置におけるリチウムマンガ氧化物（LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等）の溶解量が小さくなるので、高温放置後の電池容量の低下も抑制されるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施の形態に係るリチウムイオン電池の分解斜視図である。

【符号の説明】

- 1：正極
- 2：負極
- 3：セパレータ

【図1】

